

0-787736

На правах рукописи

Охотникова Екатерина Сергеевна

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ
ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ НА ПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
БИТУМПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Казань – 2011

Работа выполнена в лаборатории Химии и геохимии нефти Учреждения Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Юсупова Татьяна Николаевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Вильданов Азат Фаридович

доктор химических наук, профессор
Паренаго Олег Павлович

Ведущая организация Учреждение Российской академии
наук Институт химии нефти
Сибирского отделения РАН (г.
Томск)

Защита состоится «25» мая 2011 года в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 022.005.01 при Учреждении Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН по адресу: г. Казань, ул. Арбузова, 8, конференц-зал Института.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Учреждения Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, ученому секретарю совета.

Автореферат разослан «18» апреля 2011 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000666054

Р.Г. Муратова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность.

Композиционные материалы на основе окисленных битумов и полиолефинов находят широкое применение в качестве кровельных и гидроизоляционных материалов. Особенности климатических условий РФ, выражающиеся в значительных перепадах температур, требуют разработки кровельных материалов с расширенным интервалом пластичности. Битумы, получаемые методом окисления нефтяных остатков, являются концентрированными дисперсными системами, физико-химические и технологические свойства которых в значительной степени определяются их структурой. Недостаточная изученность надмолекулярного уровня структуры нефтяных дисперсных систем, образованной ассоциатами и агрегатами высокомолекулярных компонентов, препятствует направленному регулированию их технологических свойств и обуславливает использование, главным образом, эмпирических подходов при выборе оптимального внешнего воздействия (концентрация добавки, условия технологических процессов). Использование тонких инструментальных методов (ЯМР и ЭПР спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, электронной и атомной силовой микроскопии) позволяет получить новую информацию о строении нефтяных систем на микроуровне. В связи с этим изучение закономерностей формирования надмолекулярной структуры битумов, в том числе в присутствии полиолефинов, позволит направленно регулировать дисперсное строение и пластические свойства битумных материалов, а также разработать научно-обоснованный способ выбора их компонентов на основе количественных характеристик битумного и полиолефинового сырья.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН по теме: «Разработка научных основ оптимизации переработки высокомолекулярных гетероатомных компонентов вязких нефтей и природных битумов: изучение их строения и химическая модификация с целью создания на их основе новых веществ и композиционных материалов» на 2009 – 2011 гг. (№ гос. регистрации 01200901941).

Цель работы:

Выявление основных закономерностей формирования надмолекулярных структур в концентрированных нефтяных дисперсных системах, в том числе в присутствии полиолефиновых добавок, и их влияния на пластические свойства битумполимерных систем.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести комплексное исследование химического состава и надмолекулярной структуры окисленных битумов;
- изучить влияние надмолекулярной структуры полиолефинов на пластические свойства битумполимерных систем;

- изучить процессы взаимодействия компонентов битума с полиолефинами;
- выявить количественные характеристики, регламентирующие выбор битумного и полимерного сырья;
- изучить влияние концентрации смесового полиолефинового модификатора марки ТПМ на пластические и реологические свойства битумполимерных систем.

Научная новизна.

Впервые установлено определяющее значение молекул асфальтенов с повышенной долей конденсированных структур в формировании дисперсного строения окисленных битумов на микро- и макроуровнях.

Показано, что низкотемпературные свойства (температура хрупкости) окисленных битумов определяются суммарным содержанием в их средней молекуле нафтоароматических структур.

Впервые экспериментально доказано существование двух различных механизмов формирования структуры битумполимерных систем. Установлено, что в битумах со связнодисперсной структурой смесовой полиолефиновый модификатор распределен в дисперсионной среде в виде отдельных глобул. В битумах со свободнодисперсной структурой зафиксировано формирование коагуляционной структуры из компонентов модификатора с сохранением надмолекулярных образований смолисто-асфальтеновых веществ.

Выявлено влияние кристаллической фазы полиолефинов на структуру битумполимерных систем. При использовании полиолефинов с высокой степенью кристалличности ($\approx 65\%$) кристаллиты сохраняют свою структуру, при более низкой степени кристалличности ($\approx 40\%$) они выполняют роль структурных узлов и частично переходят в аморфное состояние, модифицируя дисперсионную среду.

Практическая значимость.

Научно обоснована необходимость введения в паспорт битумного сырья значений динамической вязкости при 80 и 120 °С, наиболее адекватно характеризующих дисперсную структуру окисленных битумов.

Выявленные закономерности позволяют прогнозировать рецептуру высококачественных битумполимерных композиций:

- показано, что для улучшения высокотемпературных свойств битумов необходимо использовать полиолефины с повышенными значениями температуры плавления ($> 130\text{ }^{\circ}\text{C}$) и степенью кристалличности $\approx 40\%$;
- установлены значения (2 – 2,5) показателя текучести расплава полиолефиновых модификаторов для получения мелкодисперсных устойчивых битумполимерных систем с улучшенными пластическими свойствами.

Предложен способ определения компонентного состава окисленных битумов по данным комплексного термического анализа.

В качестве показателя контроля качества битумполимерных систем, модифицированных полиолефинами, предложено использовать значение

содержания в них кристаллической фазы полиолефина (1,6 мас. % и выше для битумов типа «золь» и 2,7 мас. % и выше для битумов типа «золь-гель»).

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Kazan, 2009), Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка – 2009» (Уфа, 2009), VII Международная конференция «Химия нефти и газа» (Томск, 2009), Всероссийская конференция «Исследование в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов» (Екатеринбург, 2009), V Международная научно-техническая конференция «Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем» (Москва, 2009), VII Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2010), Международная научно-практическая конференция «Нефтепереработка – 2010» (Уфа, 2010), Всероссийская научная школа для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса» (Казань, 2010), Итоговые научные конференции Казанского научного центра РАН (Казань, 2008 – 2010).

Публикации.

По результатам исследований, вошедших в диссертационную работу, опубликовано 17 работ (5 статей в журналах, рекомендуемых ВАК Министерства образования и науки РФ и 12 тезисов докладов).

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Содержание работы изложено на 158 страницах печатного текста, включая 35 таблиц, 52 рисунка, 172 наименования цитируемой литературы и приложение.

Автор выражает глубокую благодарность кандидату технических наук И.Н. Фролову и кандидату химических наук Ю.М. Ганеевой за помощь в проведении экспериментов, а также ценные советы и консультации при обсуждении данной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обосновывается актуальность работы, сформулированы её цели и задачи, показана научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В первой главе приведен обзор научной литературы, посвященный современным представлениям о химическом составе, дисперсном строении и свойствах нефтяных и нефтеполимерных систем.

В заключении литературного обзора отмечено, что до настоящего времени составы битумполимерных композиций разрабатывались эмпирическим путем,

недостаточно исследованы механизмы формирования надмолекулярной структуры битумов и битумполимерных систем, а также влияние химического состава и структуры компонентов на пластические свойства битумных систем. В связи с этим определена цель исследования.

Во второй главе описаны объекты исследования и методы их анализа. В качестве объектов исследования выбрано 20 образцов окисленных битумов марок БН 90/30, БН 90/10, БН 70/30, БНД 90/130, БНД 60/90, БНК 40/180 и БНК 45/190, получаемых на основных нефтеперерабатывающих заводах РФ, использующих в качестве сырья нефти месторождений Западной Сибири, Республик Татарстан и Башкортостан, а также среднеазиатского региона.

В качестве модификаторов использованы образцы полиэтиленов (ПЭ) различной структуры, полипропилен (ПП), этиленпропиленовый синтетический каучук (СКЭПТ) и две партии промышленно выпускаемого смесового полиолефинового термоэластопласта марки ТПМ, получаемых по ТУ 2211-001-93056915-2006 (состав: полиэтилен, СКЭПТ, индустриальное масло) и отличающихся составом индустриального масла (ТПМ₁ и ТПМ₂). Характеристики полимерных модификаторов приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики полиолефиновых модификаторов

| Образец полимера | Показатель текучести расплава (ПТР) | Температура плавления, °С | Степень кристалличности, % |
|------------------|-------------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| ПЭ ₁ | 1,80 | 132,3 | 66,6 |
| ПЭ ₂ | 2,07 | 129,1 | 38,5 |
| ПЭ ₃ | 2,53 | 126,6 | 37,2 |
| ПЭ ₄ | 0,90 | 113,0 | 33,2 |
| ПП | 3,06 | 171,2 | 35,9 |
| ТПМ ₁ | 2,00 | 129,5 | 14,7 |
| ТПМ ₂ | 2,10 | 129,5 | 9,9 |

Пластические свойства битумных систем характеризовались такими показателями, как температура размягчения, температура хрупкости и интервал пластичности. При проведении экспериментальных исследований применялись современные методы физико-химического анализа: газо-жидкостная хроматография, ЭПР спектроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, комплексный термический анализ (ТА), вискозиметрия, калориметрия, оптическая и атомная силовая микроскопия (АСМ). Выбор данных методов исследования обусловлен стремлением наиболее полно охарактеризовать химический состав и надмолекулярную структуру битумных и битумполимерных систем. При анализе и обобщении экспериментального материала использованы методы математической статистики.

В третьей главе рассмотрены особенности химического состава и дисперсного строения окисленных битумов различных марок и их влияние на пластические свойства.

На основании результатов статистического анализа характеристик состава и пластических свойств установлено, что температура размягчения окисленных

битумов определяется содержанием асфальтенов. Более детально изучено влияние химического и структурно-группового (по данным ТА) состава окисленных битумов на их температуру хрупкости, что обусловлено отсутствием единого мнения о факторах, определяющих их низкотемпературные свойства. В работе (Д.А. Розенталь, 1988) предполагается, что температура хрупкости зависит от содержания асфальтенов или масел, в работах (Р.Г. Гун, 1989), (L.C. Michon, 1999) – от количества и степени кристалличности твердых парафинов, присутствие которых для битумов ограничивается (не более 3–6 мас. %). Для исследуемых битумов статистически значимых зависимостей температуры хрупкости от содержания в них асфальтенов, масел и твердых парафинов (при их количестве до 8 мас. %) не установлено. Впервые выявлена зависимость низкотемпературных свойств окисленных битумов от содержания в их средней молекуле конденсированных нафтоароматических структур (рис. 1). Данный параметр химического состава определен методом ТА по потерям массы в области температур 530 – 700 °С (Δm_3), при которых происходит разрыв связей $C_{ar} - C_{ar}$ в молекулах полиароматических углеводородов, смол и асфальтенов. При изучении окисленных битумов методом ТА предложена методика экспресс-анализа их компонентного состава. Согласно данной методике содержание масел рассчитывается по выявленной линейной зависимости, описываемой

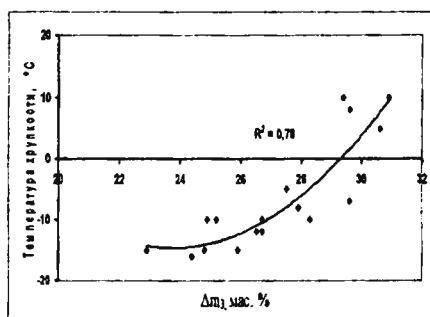


Рисунок 1 – Зависимость температуры хрупкости битума от содержания в средней молекуле конденсированных нафтоароматических структур (Δm_3)

уравнением $M = a \times \Delta m_{20-530^\circ C} + b$, где M – содержание масел, мас. %, $\Delta m_{20-530^\circ C}$ – потеря массы в образце битума в температурном интервале 20 – 530 °С, мас. %, a и b – постоянные ($a = 2,23$, $b = -122,1$). Содержание асфальтенов определяется по стандартной методике, содержание смол оценивается по разнице. Относительная погрешность метода составляет порядка 6 %.

Следует отметить, что в зависимости от химического состава и склонности компонентов к межмолекулярным взаимодействиям в битумах формируется различная микроструктура: в отдельную фазу выделяются кристаллиты парафиновых углеводородов и возникают области относительного упорядочения из смолисто-асфальтеновых компонентов. На заводах, использующих сырьё различного химического состава, под одной и той же маркой могут быть выпущены битумы с различной структурой, что в процессе дальнейшей переработки приводит к неконтролируемому разбросу показателей качества товарных продуктов. В связи с этим необходимым является

определение количественных параметров наиболее адекватно характеризующих структуру битума. Для оценки дисперсного строения окисленных битумов использовался метод вискозиметрии, позволяющий фиксировать фазовые переходы в нефтяных дисперсных системах по изменению их динамической вязкости при увеличении температуры. Для образцов битумов БНД 90/130, БНД 60/90, БНК 40/180 и БНК 45/190 при температуре 50 – 60 °С ($T_{ф.п.2}$) наблюдается фазовый переход, связанный с ослаблением межмолекулярных взаимодействий между частицами дисперсной фазы (рис. 2, кривые 2, 3). Выше температуры 85 – 105 °С происходит переход системы в режим ньютоновского течения ($T_{н.т.}$). В этом температурном интервале битумы имеют низкие значения динамической вязкости ($\eta_0 = 4 - 15$ Пз при 120 °С) и у них отсутствует предельное напряжение сдвига.

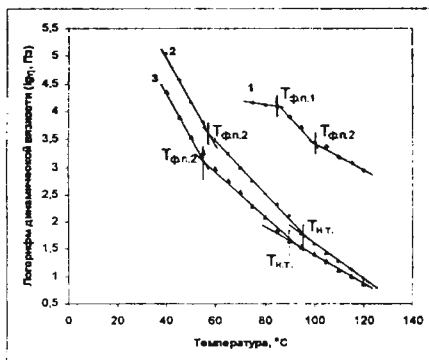


Рисунок 2 – Характерные зависимости динамической вязкости от температуры для битумов обр. БН 90/30 (кривая 1), обр. БНД 90/130 (кривая 2) и обр. БНК 40/180 (кривая 3)

Для образцов битумов БН 90/30, БН 90/10, БН 70/30 установлено наличие коагуляционной структуры, образованной за счет непосредственного контакта частиц дисперсной фазы и устойчивой до температуры фазового перехода ($T_{ф.п.1} = 85 - 105$ °С). Это доказано присутствием на вязкостно-температурной зависимости участка с практически неизменной вязкостью (рис. 2, кривая 1), что с учетом высоких значений динамической вязкости ($\eta_0 > 12000$ Пз при 80 °С) и предельного напряжения сдвига ($\tau_0 > 1350$ дин/см² при 80 °С), а также повышенного содержания асфальтенов (28 – 36 мас. %) свидетельствует о сильном взаимодействии между частицами дисперсной фазы. При температуре фазового перехода $T_{ф.п.2}$ (100 – 115 °С) происходит ослабление межмолекулярных взаимодействий между фрагментами асфальтеновой структуры.

В качестве количественных характеристик дисперсного строения окисленных битумов предложены значения динамической вязкости при 80 и 120 °С. Из анализа вязкостно-температурных зависимостей и значений температур фазовых переходов установлено, что при данных температурах наблюдается стабильное состояние битумной системы вне областей фазовых переходов. На основании предложенных характеристик исследуемые битумы разделены на 3 группы: битумы типа «гель», «золь-гель» и «золь». Установлены особенности химического состава битумов различного дисперсного строения (табл. 2).

Таблица 2 – Физико-химические характеристики битумов различной структуры

| Показатели | Тип структуры | | |
|--------------------------------|---------------|-------------|----------|
| | «гель» | «золь-гель» | «золь» |
| Динамическая вязкость, Пз | | | |
| • при 80 °С | > 12000 | 220 – 330 | 60 – 150 |
| • при 120 °С | 270 – 6900 | 10 – 15 | 4 – 8 |
| Содержание компонентов, мас. % | | | |
| • масла | 30 – 40 | 33 – 42 | 43 – 48 |
| • смолы | 26 – 40 | 32 – 41 | 30 – 41 |
| • асфальтены | 28 – 36 | 18 – 24 | 10 – 20 |

Возможность более детального изучения структуры битумных материалов дают микроскопические методы анализа, наиболее эффективным из которых при изучении надмолекулярных структур является атомная силовая микроскопия (АСМ). Этот метод позволяет оперативно получать статистически достоверную информацию о морфологических особенностях формирующихся структур. Метод АСМ дает возможность получить в виде изображения цифровую модель топографической поверхности битума, на которой фиксируются структурные упорядоченные образования, называемые в литературе «пчелами» и образованные смолисто-асфальтеновым комплексами (D. Lesueur, 2009).

При исследовании окисленных битумов методом АСМ выявлено соответствие между морфологией поверхности битумной пленки и структурой битумной матрицы (рис. 3). Установлены метрические характеристики «пчелообразных» структур в битумах «гель» (длина $a = 15 - 25$ мкм, высота $\Delta H = 35 - 70$ нм), «золь-гель» ($a = 15 - 20$ мкм, $\Delta H = 100 - 190$ нм) и «золь» ($a \leq 2$ мкм, $\Delta H = 10 - 40$ нм) типов.

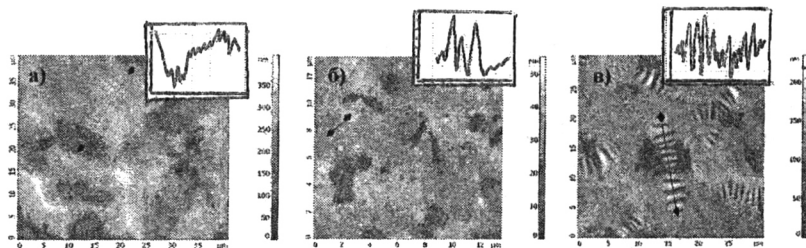


Рисунок 3 – Изображения АСМ битумных пленок: а – типа «гель», б – типа «золь», в – типа «золь-гель»

С целью определения особенностей формирования физико-химических свойств окисленных битумов различной структуры изучен химический состав компонентов дисперсионной среды (масел) и дисперсной фазы (асфальтенов). Методом статистического анализа выявлены различия в механизме формирования вязких свойств битумов, имеющих различную структуру. В отличие от битумов «гель» типа, вязкость «золь-гель» и «золь» битумов не определяется содержанием асфальтенов, а зависит от количества масел и, по

данным ИК спектроскопии, от доли в их средней молекуле ароматических и парафиновых структур.

Основными структурирующими агентами в нефтяных дисперсных системах являются асфальтены. Известны (И.Н. Евдокимов и др., 2007) две основные модели молекул асфальтенов – молекулы типа A1 (пропагаторы) и молекулы типа A2 (терминаторы) (рис. 4). Концентраты фракций A1 и A2 из асфальтенов исследуемых битумов получены по схеме дробного осаждения асфальтенов из их растворов в толуоле при

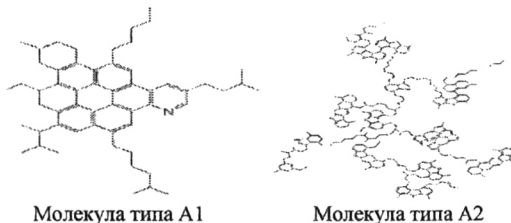


Рисунок 4 – Модельные структуры молекул асфальтенов

соотношении толуол/петролейный эфир 35/65 (A1) и 10/90 (A2), соответственно. Содержание фракции A1 в битумных асфальтенах составляет 50 мас. % и более, A2 – не превышает 20 мас. %. Показано, что фракция A1 характеризуется повышенной долей конденсированных нафтеноароматических структур по сравнению с фракцией A2. Это доказано более высоким (практически в 2 раза) содержанием стабильных свободных радикалов, определенным методом ЭПР спектроскопии, более высокими значениями потерь массы в температурном интервале 530 – 700 °С по данным ТА, а также более низкой энтальпией растворения фракции A1 в ароматическом растворителе по данным калориметрии. Методом ТА по потере массы в температурном интервале 350 – 530 °С установлено также более высокое содержание периферийных заместителей в молекулах фракции A2.

Большая способность молекул пропагаторов (A1) к структурированию подтверждена данными калориметрии. На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) фракций асфальтенов наблюдаются эндотермические эффекты, свидетельствующие о разрушении слабоупорядоченных фаз при увеличении температуры (рис. 5). Для фракции A1 характерно наличие трех эффектов в температурных интервалах 70 - 90, 100 - 130, 130 - 150 °С, связанных с разрушением слабоупорядоченных структур, образованных за счет взаимодействия боковых алифатических заместителей и за счет π - π взаимодействия конденсированных нафтеноароматических плоскостей (Ю.М. Ганеева и др., 2009). Во фракции A2 наблюдается наличие только одной слабоупорядоченной структуры, образованной за счет

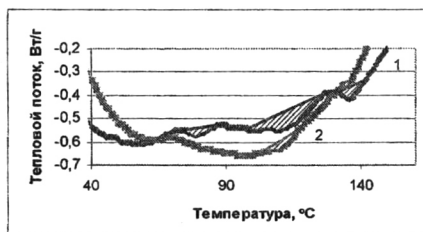


Рисунок 5 – Кривые ДСК фракций асфальтенов A1 (1) и A2 (2)

взаимодействия алифатических цепей. Таким образом, показано, что во фракции асфальтенов A1 доля упорядоченных структур значительно больше.

Способность асфальтенов к образованию упорядоченных структур обуславливает возможность формирования в нефтяных системах надмолекулярных образований более высокого уровня. Для выявления роли фракций асфальтенов в формировании подобных структур приготовлены модельные битумы: в мальтены битума типа «золь-гель», имеющего на поверхности наиболее ярко выраженные «пчелоподобные» структуры, добавлялись только фракция A1 или A2 в количестве, равном содержанию асфальтенов в исходном битуме. Изображение АСМ поверхности модельного битума с фракцией A1 (рис. 6а) подобно изображению поверхности исходного битума (рис. 3в). «Пчелоподобные» структуры имеют длину от 2 до 15 мкм и равномерно распределены по всей поверхности. В битуме с фракцией A2 подобные структуры не обнаружены (рис. 6б). Таким образом, показано, что надмолекулярная структура асфальтенов влияет на морфологию поверхности битума и что более конденсированная фракция асфальтенов A1 ответственна за образование в битуме упорядоченных структур.

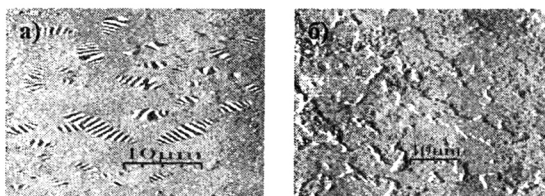


Рисунок 6 – Изображения АСМ поверхности модельных битумов: а) битум с фракцией асфальтенов A1; б) битум с фракцией асфальтенов A2

Установлено также влияние соотношения в асфальтенах молекул пропагаторов и терминаторов на макроскопические свойства битумов, а именно их устойчивость к выпадению асфальтенов. Устойчивость битумов определялась методом вискозиметрии по объёму добавляемого н-гексана на момент коагуляции асфальтенов, который фиксировался по появлению области постоянной вязкости. Установлено (рис. 7), что повышение содержания фракции асфальтенов A1 и снижение содержания стабилизирующих компонентов фракции A2 и смол является причиной снижения устойчивости битумов. Причем показано, что устойчивость более

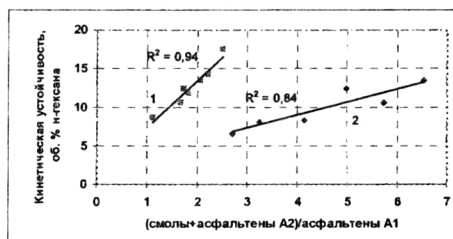


Рисунок 7 – Зависимости кинетической устойчивости битума от соотношения смолисто-асфальтеновых компонентов: 1 – «гель» и «золь-гель» битумы, 2 – «золь» битумы

структурированных битумов (кривая 1) выше. Проведен анализ зависимости устойчивости битумов от их дисперсного строения. Показано, что лучший коэффициент корреляции ($R^2 = 0,84-0,94$) имеют зависимости в предположении, что дисперсная фаза состоит из асфальтенов фракции A1, окруженных сольватным слоем асфальтенов фракции A2 и смол.

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что пластические свойства окисленных битумов определяются их химическим составом и дисперсным строением, которое наиболее адекватно идентифицируется реологическим поведением и может быть охарактеризовано значениями динамической вязкости при 80 и 120 °С. Высокое содержание асфальтенов обуславливает повышенные значения температуры размягчения и формирование структуры на микро- и макроуровнях, содержание конденсированных нафтеноароматических структур в средней молекуле битума определяет их температуру хрупкости.

Следует отметить низкий уровень пластических свойств всех окисленных битумов, что предопределяет их модификацию полимерными добавками. При этом пластические свойства битумполимерных композиций зависят не только от химического состава и дисперсного строения битумов, но и от характеристик используемых полиолефинов.

Четвертая глава посвящена изучению влияния надмолекулярной структуры полиолефиновых модификаторов (при их содержании 7 мас. %) на пластические свойства битумполимерных систем (БПС) (рис. 8). Исследование формирования структуры полимера в битумной матрице проводилось на примере битума типа «золь», так как повышенное содержание масляных компонентов и отсутствие коагуляционной структуры из асфальтенов способствует равномерному распределению полиолефина. Также проведена оценка влияния дисперсного строения битума на структуру и пластические свойства битумполимерных систем.

Битумполимерные композиции представляют собой микрогетерогенные системы, состоящие из частиц полимерной фазы, диспергированных в битумной матрице. Процесс кристаллизации полиолефина в битуме контролировался методом ДСК. Показано, что температура плавления кристаллитов полиолефина в битумполимерной системе снижается на 7–13 °С, что свидетельствует либо о меньших размерах образующихся кристаллитов, либо об их дефектности.

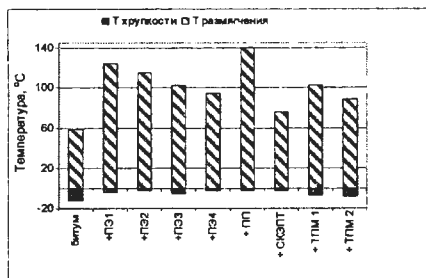


Рисунок 8 – Пластические свойства БПС

Равномерность распределения полиолефинов в битумполимерных системах оценивалась методом флуоресцентной микроскопии. Установлено, что при введении полиолефинов с низкими значениями показателя текучести расплава (ПТР) (менее 1,8) они плохо диспергируются в битуме. В этом случае на микрофотографиях наблюдаются отдельные включения полимера, неравномерно распределенные в объеме образца (рис. 9а). При введении в битум полиолефинов со значениями ПТР выше 2, наряду с обширными областями полимерной фазы обнаружено большое количество мелкодисперсных частиц (рис. 9б). При этом низкие значения индекса текучести данных битумполимерных систем (0,54 – 0,60), служащего характеристикой соотношения вязко-упругих свойств, указывают на «каучукоподобное» поведение системы.

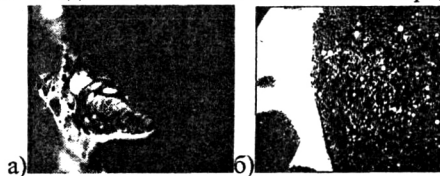


Рисунок 9 – Микрофотографии БПС с ПЭ₁ (а) и ПЭ₂ (б) при 100×увеличении: черный фон – битумная фаза, белый – полимерная фаза

Известно свойство расслаивания битумполимерных систем, сопровождающееся дифференциацией их состава по объёму, при этом нижний слой обогащается асфальтенами, а верхний слой – полимером. На основании определения содержания асфальтенов и полимера в верхнем и нижнем слоях композиции установлено, что при введении полиолефинов с высокими значениями ПТР (выше 2,5) происходит наиболее значительное расслоение системы, выражающееся в снижении содержания асфальтенов в верхнем слое (рис. 10). Таким образом, установлены значения (2 – 2,5) показателя текучести расплава (ПТР) полиолефиновых модификаторов для получения мелкодисперсных устойчивых битумполимерных систем с улучшенными пластическими свойствами.

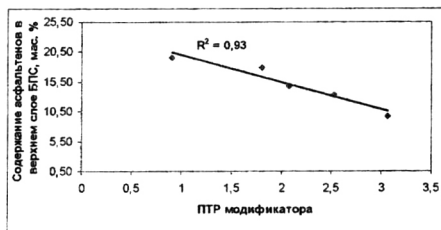


Рисунок 10 – Зависимость содержания асфальтенов в верхнем слое композиции от ПТР вводимого полимера

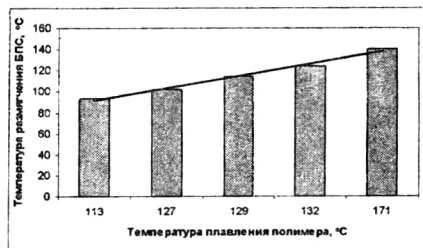


Рисунок 11 – Зависимость температуры размягчения БПС от температуры плавления полимера

Проведено изучение влияния надмолекулярной структуры полиолефинов на пластические

свойства битумполимерных систем. Показано, что с увеличением температуры плавления кристаллитов полиолефина, введенного в битум, повышается температура размягчения битумполимерных систем (рис. 11). Следует также отметить, что наиболее значительное улучшение пластических свойств (увеличение интервала пластичности на 60 – 80 %) достигается при использовании полиэтиленов со степенью кристалличности выше 38 %.

Взаимодействие компонентов битума с полиолефинами оценивалось по изменению химического состава (табл. 3, компонентный состав битума приведен с учетом содержания в остальных композициях 7 % модификатора), а также надмолекулярной структуры отдельных компонентов по данным ДСК (рис. 12). Для всех БПС, за исключением композиции с полиолефинами, плохо диспергирующихся в битуме (ПЭ₁ и ПЭ₄), наблюдается увеличение содержания масел, изменение содержания полимера и асфальтенов.

Таблица 3 – Компонентный состав битума и битумполимерных систем

| Образец БПС | Содержание компонентов, мас. % | | | | |
|------------------|--------------------------------|------------------|-------|------------|---------|
| | масла | твердые парафины | смолы | асфальтены | полимер |
| Битум | 33,3 | 7,2 | 36,8 | 15,7 | - |
| +ПЭ ₁ | 32,6 | 8,3 | 35,8 | 17,9 | 5,4 |
| +ПЭ ₂ | 41,0 | 6,9 | 33,6 | 14,7 | 3,9 |
| +ПЭ ₃ | 42,8 | 5,6 | 32,5 | 13,3 | 5,9 |
| +ПЭ ₄ | 35,6 | 6,2 | 34,9 | 19,5 | 3,8 |
| +ПП | 42,0 | 7,6 | 27,8 | 9,7 | 12,9 |
| +СКЭПТ | 29,8 | 18,3 | 39,4 | 11,8 | 0,0 |

Также отмечено увеличение температуры и энтальпии плавления твердых парафинов, выделенных из масел. Наряду с изменением компонентного состава, это свидетельствует о том, что часть полиолефина переходит в масла и способствует кристаллизации парафиновых углеводородов битума. При этом энтальпия плавления кристаллитов полиолефина, выделенного из БПС, увеличивается для полиэтилена со степенью кристалличности порядка 67 % (ПЭ₁), меняется незначительно для полиэтиленов со степенью кристалличности порядка 40 % (ПЭ₂, ПЭ₃, ПП) и уменьшается для полиэтилена со степенью кристалличности порядка 33 % (ПЭ₄). Можно предположить, что в первом случае при введении полиэтиленов в дисперсионную среду битума переходит в большей степени аморфная фаза полиолефина, во втором – в равной степени аморфная и кристаллическая составляющие, а в третьем – в основном кристаллическая

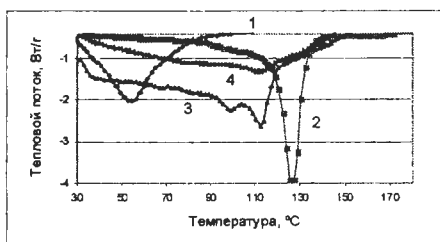


Рисунок 12 – Кривые ДСК: 1 – парафины, 2 – полимер из композиции; 3 – полимер из асфальтенов; 4 – асфальтены

фаза. Установлено, что с асфальтенами осаждаются и кристаллиты полиолефина с широким интервалом температур плавления (рис.12, кривая 3,4).

В композициях со СКЭПТ увеличение содержания твердых парафинов, выделенных из масел (табл. 3), обусловлено его полным переходом в дисперсионную среду, следствием которого является инверсия фаз, подтвержденная методом флуоресцентной микроскопии.

Таким образом, кристаллиты полиолефинов выполняют роль структурных узлов в битумполимерной системе на основе битума типа «золь», придавая системе прочность. Перешедшая в мальтены часть полимера модифицирует дисперсионную среду, делая её более эластичной. Следовательно, высокотемпературные свойства битумполимерных систем можно регулировать изменением содержания в модификаторе кристаллической, а низкотемпературные – аморфной фазы полиолефина. Необходимым условием равномерного распределения модификатора в композиции является его поликристалличность.

Следует отметить, что наиболее низкие значения температуры хрупкости ($T_{\text{хр}} = -8\text{ }^{\circ}\text{C}$), наряду с улучшением высокотемпературных свойств (рис. 8), наблюдаются при использовании смесевых поликристаллических полиолефиновых модификаторов, например, промышленно выпускаемого модификатора марки ТПМ. Модификатор ТПМ представляет собой смесь полиолефинов с синтетическим каучуком (СКЭПТ) и пластифицирующей добавкой (индустриальное масло). По данным вискозиметрии в этом случае формируется устойчивое (до температуры $75\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$) связнодисперсное состояние композиции, что приводит к наиболее существенному увеличению интервала пластичности.

Преимуществом смесового модификатора является возможность изменения его состава в зависимости от уровня требуемых свойств. Так, при получении битумполимерных систем с улучшенными пластическими свойствами в качестве основного компонента смесового модификатора можно рекомендовать для практического использования полиолефины с температурой плавления выше $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, степенью кристалличности порядка 40 % и ПТР от 2 до 2,5. При добавлении их в битум обеспечиваются наилучшие пластические и реологические свойства, а именно интервал пластичности выше $115\text{ }^{\circ}\text{C}$, наиболее высокие значения динамической вязкости ($\eta_0 \approx 3,5 \times 10^4\text{ Пз}$ при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$), предельного напряжения сдвига ($\tau_0 \approx 9,5 \times 10^3\text{ дин/см}^2$ при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) и низкие значения индекса текучести ($\text{ИТ} \approx 0,54$ при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$). На примере двух партий модификатора ТПМ, отличающихся составом пластифицирующей добавки, показано, что увеличение содержания в ней моно- и бициклических ароматических углеводородов способствует повышению растворимости кристаллитов полиолефинов. Это фиксируется заниженными значениями их энтальпии плавления в составе композиции и приводит к понижению значения температуры размягчения битумполимерной системы (рис. 8).

Оценка эффективности модификатора марки ТПМ в битумах различного дисперсного строения проведена при изучении физико-химических свойств и структуры композиций на основе битумов «гель», «золь-гель» и «золь» типов. Доказано существование двух различных механизмов формирования структуры битумполимерных систем. Установлено, что наиболее значительное улучшение пластических свойств (увеличение интервала пластичности в 2 раза) происходит в битумполимерных системах, на основе битумов «золь-гель» и «золь» типов. Для этих битумов связнодисперсное состояние системы усиливается за счет образования объемной полимерной структуры с узлами из кристаллитов при сохранении структуры надмолекулярных образований исходного битума (рис. 13а). В битумполимерной системе на основе битума «гель» типа интервал пластичности увеличивается всего в 1,3 раза. Для данной композиции методом АСМ зафиксировано наличие глобулярных структур размером 3 – 6 мкм (рис. 13б). В режиме фазового контраста показано, что обнаруженные глобулы имеют тонкую структуру, характерную для полимеров (рис. 13в). При этом сохраняется коагуляционная асфальтеновая структура исходного битума, что подтверждается при исследовании реологического поведения БПС.

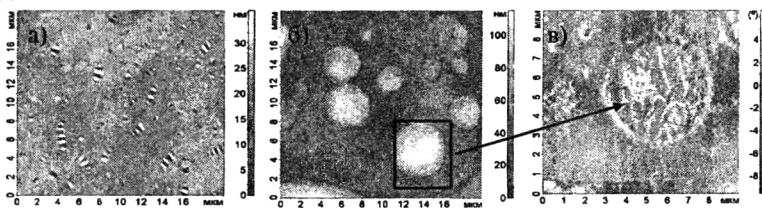


Рисунок 13 – Изображения АСМ модифицированных битумов типа «золь-гель» (а) и типа «гель» (б, в) в полуконтактном режиме (а, б) и в режиме фазового контраста (в)

Различные механизмы взаимодействия компонентов битума и модификатора подтверждены также методом калориметрии на основании эксперимента по определению энтальпии смешения битума с модификатором и обуславливают необходимость учета структуры битума при выборе концентрации модификатора для получения композиций с расширенным интервалом пластичности.

В пятой главе представлены результаты исследования влияния концентрации модификатора марки ТПМ (в интервале от 3 до 15 мас. %) на пластические и реологические свойства битумполимерных систем на основе битумов различного дисперсного строения.

Увеличение концентрации модификатора марки ТПМ в битумполимерных системах приводит к увеличению температуры размягчения, динамической вязкости, предельного напряжения сдвига и снижению индекса текучести. Несмотря на то, что введение полиолефинового модификатора марки ТПМ в битум типа «гель» увеличивает интервал пластичности всего в 1,1 – 1,3 раза, что не позволяет достичь уровня пластических свойств

соответствующих ГОСТ, модифицированные битумы характеризуются повышенными значениями предельного напряжения сдвига и пониженными значениями индекса текучести (табл. 4). Однако использование более 3 мас. % модификатора вызывает резкое увеличение вязкости при температурах порядка 130 °С, что нежелательно при технологических операциях получения композиционного материала.

Таблица 4 – Пластические и реологические свойства БПС

| Образец | Интервал пластичности, °С | η_0 (130 °С), Пз | τ_0 (130 °С), дин/см ² | ИТ (130 °С) |
|----------------|---------------------------|-----------------------|--|-------------|
| «Гель» битум | 102 | 2632 | 484 | 0,57 |
| + 3 мас. % ТПМ | 117 | 2864 | 2755 | 0,45 |
| + 7 мас. % ТПМ | 123 | 7695 | 4306 | 0,35 |

В соответствии с установленным механизмом формирования структуры битумов «золь-гель» и «золь» типов, модифицированных ТПМ, для них наблюдается значительное увеличение интервала пластичности (более чем в 2 раза). При этом наиболее существенное увеличение температуры размягчения происходит при концентрации модификатора до 7 мас. %. Зависимость температуры хрупкости от содержания модификатора ТПМ имеет сложный характер (рис. 14). Значения температуры хрупкости, соответствующие требованию ГОСТ 30693-2000 (не выше -15 °С), достигаются при введении 15 мас. % ТПМ в битум типа «золь-гель» и 8 мас. % в битум типа «золь». При этих концентрациях битумполимерные системы содержат обширные области полимерной фазы, а связнодисперсное состояние сохраняется вплоть до температуры плавления кристаллитов полиолефина (порядка 110 °С). Следовательно, данные концентрации можно рекомендовать для получения битумполимерных систем с расширенным интервалом пластичности.

Увеличение температуры размягчения модифицированных битумов при повышении концентрации модификатора связано с увеличением содержания в системе кристаллической фазы полиолефина до 1,6 – 2,7 мас. %, что позволяет предложить эту характеристику в качестве показателя контроля качества битумполимерных систем.

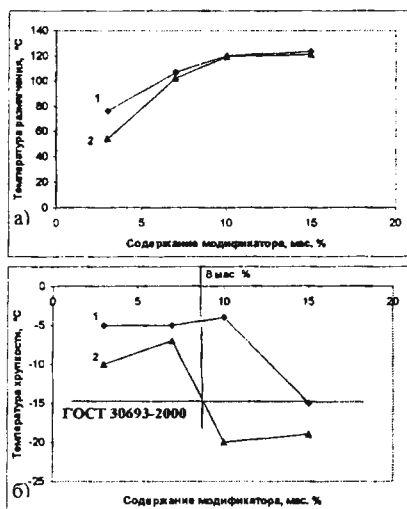


Рисунок 14 – Зависимости температуры размягчения (а) и хрупкости (б) БПС от содержания ТПМ: 1 – битум типа «золь-гель», 2 – битум типа «золь»

Таким образом, пластические свойства битумполимерных систем, модифицированных полиолефинами, зависят, в первую очередь, от их дисперсного строения и надмолекулярной структуры компонентов битумного и полиолефинового сырья, а также от состава дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Основные результаты и выводы.

1. Показано, что дисперсное строение окисленных битумов определяется, главным образом, содержанием асфальтенов и масел и наиболее адекватно может быть идентифицировано (по типам «гель», «золь-гель» и «золь») по значениям динамической вязкости при 80 и 120 °С. На основании этого рекомендуется ввести данные характеристики в паспорт битумного сырья.
2. Впервые установлено, что низкотемпературные свойства окисленных битумов зависят от суммарного содержания в составе их средней молекулы конденсированных нафтоароматических структур. Показано, что высокотемпературные свойства битумов определяются концентрацией асфальтенов.
3. Установлено, что асфальтены, молекулы которых обогащены конденсированными ароматическими структурами, характеризуются повышенной склонностью к образованию надмолекулярных структур и являются ответственными за формирование областей упорядочения в битумах. Увеличение содержания асфальтенов, обогащенных конденсированными структурами, является причиной снижения кинетической устойчивости битумов.
4. На основе изучения распределения полиолефинов в компонентах битума выявлено влияние их надмолекулярной структуры на дисперсное строение и пластические свойства модифицированных битумных систем:
 - показано, что для улучшения высокотемпературных свойств битумов необходимо использовать полиолефины с повышенными значениями температуры плавления (> 130 °С) и степенью кристалличности ≈ 40 %;
 - установлены значения (2 – 2,5) показателя текучести расплава полиолефиновых модификаторов для получения устойчивых битумполимерных систем с улучшенными пластическими свойствами;
 - обосновано использование в качестве модификаторов битумов поликристаллических полиолефинов;
 - показано, что эффективность действия смесового полиолефинового модификатора существенно зависит от соотношения парафинафтоновых и ароматических углеводородов в его пластифицирующей добавке.
5. В битумах со свободнодисперсной структурой зафиксировано формирование коагуляционной структуры из компонентов полиолефинового модификатора с сохранением надмолекулярных образований смолисто-асфальтеновых веществ. В битумах со связнодисперсной структурой модификатор распределен в дисперсионной среде в виде отдельных глобул.

6. Показано, что наилучшие пластические свойства битумных систем, модифицированных смесевым полиолефиновым модификатором, достигаются при содержании в композиции кристаллической фазы полиолефина 1,6 мас. % и выше для битумов типа «золь» и 2,7 мас. % и выше для битумов типа «золь-гель», которое можно регулировать изменением концентрации полиолефинового модификатора.

Список работ, опубликованных по теме диссертации.

1. Охотникова, Е.С. Идентификация структуры нефтяных окисленных битумов по их реологическому поведению / Е.С. Охотникова, Т.Н. Юсупова, И.Н. Фролов, Г.В. Романов, В.И. Морозов, Н.А. Аббакумова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – №3. – С.11-15.
2. Охотникова, Е.С. Влияние свойств олефиновых полимеров на качество модифицированных битумов / Е.С. Охотникова, Т.Н. Юсупова, Ю.М. Ганеева, И.Н. Фролов, Р.А. Назипов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – №.11. – С.35-38.
3. Ганеева, Ю.М. Оценка совместимости олефиновых термоэластопластов с окисленными битумами с различной коллоидной структурой / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Е.С. Охотникова, И.Н. Фролов, А.А. Бухараев, С.А. Зиганшина // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т.83. – Вып.7. – С.1183-1187.
4. Фролов, И.Н. Формирование дисперсной структуры битумов, модифицированных смесевыми олефиновыми термоэластопластами / И.Н. Фролов, Т.Н. Юсупова, Ю.М. Ганеева, Е.С. Охотникова, Г.В. Романов // Технология нефти и газа. – 2009. – №5. – С.35-43.
5. Фролов, И.Н. Механизм формирования фаз и микроструктуры нефтяных окисленных битумов / И.Н. Фролов, Т.Н. Юсупова, Ю.М. Ганеева, Е.С. Охотникова, Г.В. Романов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – №4. – С.13-17.
6. Okhotnikova, E.S. Influence of content and structure of a dispersed phase on the formation of the type of colloidal structure of petroleum oxidized bitumen / E.S. Okhotnikova, T.N. Yusupova, V.I. Morozov, I.N. Frolov //XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Kazan, Russian Federation, June 29-July3, 2009. – V.II. – P. 455.
7. Frolov, I.N. Phases and microstructure formation in oxidized bitumens / I.N. Frolov, T.N. Yusupova, Yu.M. Ganeeva, E.S. Okhotnikova //XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Kazan, Russian Federation, June 29-July3, 2009. – V.I. – P. 448.
8. Ganeeva, Yu.M. Investigation of structure of bitumen and polymer modified bitumen by calorimetry / Yu.M. Ganeeva, T.N. Yusupova, E.S. Okhotnikova, I.N. Frolov //XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. 29 June -July3 2009, Kazan. – V.II. – P. 409.
9. Охотникова, Е.С. Сравнительный анализ состава и свойств нефтяных окисленных битумов / Е.С. Охотникова, Т.Н. Юсупова, Ю.М. Ганеева, И.Н.

- Фролов // Материалы научно-практической конференции «Нефтегазопереработка – 2009», Уфа, 27 мая 2009. – с.176-177.
10. Ганеева, Ю.М. Поверхностные проявления надмолекулярной структуры битума / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Е.С. Охотникова, И.Н. Фролов // Материалы научно-практической конференции «Нефтегазопереработка – 2009». 27 мая 2009, Уфа. – с.175-176.
11. Охотникова, Е.С. Сравнительный анализ состава и свойств нефтяных окисленных битумов / Е.С. Охотникова, Р.А. Мухамадиев, Т.Н. Юсупова, Ю.М. Ганеева, И.Н. Фролов // VII Международная конференция «Химия нефти и газа», Томск. – 2009. – С. 762-765.
12. Охотникова, Е.С. Использование вторичных полиолефинов в качестве модификаторов битумных материалов / Е.С. Охотникова, Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, И.Н. Фролов // Всероссийская конференция «Исследование в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов», Екатеринбург. – 2009. – С.380-385.
13. Фролов, И.Н. Формирование фазового состава и микроструктуры окисленных битумов / И.Н. Фролов, Ю.М. Ганеева, Е.С. Охотникова, Т.Н. Юсупова, Г.В. Романов // IV Международная научно-техническая конференция «Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем», Москва.–2009.–С.124.
14. Охотникова, Е.С. Влияние свойств олефиновых полимеров на качество модифицированных битумов / Е.С. Охотникова, Т.Н. Юсупова, Ю.М. Ганеева, И.Н. Фролов // VII Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», 20-23 апреля, Томск. – 2010. – С. 350-353.
15. Охотникова, Е.С. Влияние состава нефтяных окисленных битумов на их технологические характеристики / Е.С. Охотникова, Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, И.Н. Фролов // Научно-практическая конференция «Нефтепереработка – 2010», Уфа. – 2010. – С.150-151.
16. Охотникова, Е.С. Обоснование состава смесового олефинового модификатора нефтяных окисленных битумов / Е.С. Охотникова, Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, И.Н. Фролов // Научно-практическая конференция «Нефтепереработка – 2010», Уфа. – 2010. – С.160-162.
17. Охотникова, Е.С. Разработка показателей структуры полимеров, регламентирующих их выбор в качестве модификаторов битумных вяжущих / Е.С. Охотникова, Т.Н. Юсупова, Ю.М. Ганеева, И.Н. Фролов // Всероссийская научная школа для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса», Казань. – 2010. – С.134.

*Отпечатано в ООО «Печатный двор».
г. Казань, ул. Журналистов, 1/16, оф. 207
Тел: 272-74-59, 541-76-41, 541-76-51.
Лицензия ПД №7-0215 от 01.11.2001 г.
Выдана Поволжским межрегиональным
территориальным управлением МПТР РФ.
Подписано в печать 14.04.2011 г. Печ.л. 1,2
Заказ № К-7031. Тираж 110 экз. Формат 60х84 1/16.
Бумага офсетная. Печать - ризография.*

102